Untersuchungen

über

ranziges Olivenöl (Tournantöl).

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr. Adolph Strecker,

ordentlichem Professor der Chemie in Tübingen,

vorgelegt von

Eduard G. Wittenstein

aus Barmen.

BARMEN, Buchdruckerei von Fr. Staats.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Ad. Strecker in Tübingen ausgeführt. —

Für seinen freundlichen Rath und Unterstützung sage ich demselben meinen verbindlichen Dank.

Untersuchungen

über ranziges Olivenöl (Tournantöl).

Beim Pressen der Früchte des Olivenbaumes wird ein Oel gewonnen, welches zu den wichtigsten Repräsentanten der Klasse der fetten Oele gehört.

Die schon sehr alte Cultur der Oliven hat vorzüglich in den südeuropäischen Ländern, Spanien, Italien, Südfrankreich und auf der Balkanhalbinsel ihren Sitz.

Man pflegt die Oliven nicht in einem Male vollständig auszupressen, sondern durch partielles Auspressen Produkte von verschiedenem Werthe zu gewinnen. — Im ersten Gange werden die Früchte nur schwach behandelt, das so erhaltene Oel ist am werthvollsten, von geringem, nicht unangenehmen Geruch und feinem Geschmack. Zur Gewinnung der feinsten Salatöle bedient man sich besonderer Methoden.

Bei mittlerer Temperatur ist es ganz flüssig, in der Nähe des Gefrierpunktes scheiden sich Körnchen von Glyceriden der weniger leicht schmelzbaren Säuren ab, und wenige Grade unter Null erstarrt die ganze Masse.

Dem Ranzigwerden setzt es kräftigen Widerstand entgegen, es eignet sich daher vorzugsweise zum Genuss, resp. Zuthat zu vielen Speisen.

In den weiteren Gängen werden die Oliven vollständig und stark ausgepresst, wesshalb die letzten Produkte auch fast immer schleimige Bestandtheile, Farbstoffe und sonstige Körper, die sie aus den ganz zermalmten Oliven theils chemisch, theils mechanisch gelöst aufnehmen, enthalten. — Diese Oele zeigen meistens eine mehr oder weniger intensiv grüne Farbe, beginnen sehr bald sich zu zersetzen und unangenehm ranzig zu riechen. — Häufig scheiden sie bedeutende Mengen von festen Theilen ab, an denen sie überhaupt weit reicher sind, als Oele der ersten Pressung. — Schon weil ein Oel dieser Art sich rasch verändert, besitzt es geringern Werth als Nahrungsmittel und lässt sich als solches nur kurze Zeit brauchen. (Man bedient sich desselben daher hauptsächlich zur Fabrikation der Marseiller und anderer Olivenölseifen.)

Zum leichten Ranzigwerden tragen wohl wahrscheinlich die aus den Press-Rückständen mit beigemengten schleimigen Substanzen bedeutend bei.

Während die Verwendbarkeit als Nahrungsmittel durch das Ranzigwerden bedeutend geschmälert ist, hat man für die ganz verdorbenen Oele eine andere Anwendung. — Man findet sie im Handel unter dem Namen Tournantöl und braucht sie namentlich in der Färberei.

Ich habe im Vorigen einige Daten über die im Verkehr vorkommenden Olivenöle gegeben und dabei mehrfach anzuführen Gelegenheit gehabt, dass dieselben bei der Aufbewahrung einer Veränderung dem sogenannten Ranzigwerden unterliegen.

Die Eigenschaft, in Gegenwart von Luft eine Veränderung zu erleiden, hat es mit einer grossen Zahl verwandter Körper gemein. — Bei manchen von diesen hat man die entstehenden Veränderungen näher untersucht, sowie den Produkten der Zersetzung ein eingehendes Studium gewidmet. Bezügliche Untersuchungen über Olivenöl sind jedoch, soviel ich zu erfahren vermochte, noch nicht veröffentlicht worden.

Da es immerhin Interesse hatte, diese Lücke auszufüllen, so habe ich zu dem Ende eine Reihe von Versuchen angestellt.

Ich schicke den Gang meiner Arbeit einige Betrachtungeu voraus.

Man hat nachgewiesen, dass die grosse Mehrzahl der neutralen Fette und Oele Gemenge von Glyceriden einer Reihe von Säuren von bedeutendem Kohlenstoffgehalt sind.

Es sind dem Triacetin:

$$C_3H_5 \begin{cases} OC_2\ H_3\ O \\ OC_2\ H_3\ O \\ OC_2\ H_3\ O \end{cases}$$

analog zusammengesetzte 3säurige Aether des Glycerin-Alkohol's: Tristearin, Trimargarin, Triolein, Trilinolein etc.

Die Natur der Säuren und ihr relatives Verhältniss zu einander bedingt den Charakter dieser Oele.

Bei Verseifung dieser Substanzen mit Aetzalkalien, bilden sich die Alkalisalze der im Glycerid gewissermassen präexistirenden Säuren, und der Alkohol; das Glycerin.

Olein z. B. setzt sich mit 3 Kalihydrat, um zu 3-ölsauren Kali und Glycerin

$$C_3 H_5 (OC_{18} H_{33} O)_3 : {}_3\left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = {}_3 C_{18} H_{33} O_2 K \;\&\; C_3 H_5 (O)_3$$

Schwefelsäure, überhitzte Wasserdämpfe geben zu einer in Bezug auf die Zersetzung fast identischen Reaktion Veranlassung.

Werden die Oele dem Einfluss der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so findet zunächst ebenfalls eine Spaltung statt. Ob bei derselben auch Glycerin gebildet wird, habe ich nicht erfahren, bin auch durch bei Olivenöl angestellte Versuche nicht zu einem genügenden Resultate gelangt. Unzweifelhaft treten aber hierbei dieselben Säuren auf, welche man auch bei der Verseifung der Fette erhält.

Bei der Zersetzung der Oele durch den atmosphärischen Sauerstoff lassen sich zwei Phasen unterscheiden; Die erste ist ihnen allen gemeinsam, sie besteht in dem successiven Freiwerden der Säuren des Glycerinäthers, die zweite in der fortschreitenden Einwirkung des O auf die entstehenden Zerlegungs-Producte. Die letztere geht Hand in Hand mit der ersteren.

Bei dieser 2. Phase lassen sich nun 2 Richtungen constatiren, worin diese ganze Körperklasse sich schei-

det und wonach man sie in die Gruppen der trocknenden und nicht trocknenden Oele trennt.

In einer Menge der natürlichen Oele sind Tristearin, Margarin, Myristin, Laurin, die Glyceride der Fettsäurereihe resp. einige davon, mit Olein gemengt (zu diesen gehört das Olivenöl); bei andern, den trocknenden Oelen, Leinöl, Mohnöl, Nussöl, ist die Stelle des Olein durch Linolein vertreten Nach Mulder besitzen diese Oele auch ca. 10% Olein. (Siehe deutsche Uebersetzung s. Monographie über austrocknende Oele. pag. 45. Berlin. — Das Linolein ist der Glycerinäther der Leinölsäure: C_{16} H_{28} O_2.

Alle Oele, welche als Bestandtheil das Linolein enthalten, erleiden eine Umsetzung der aus diesem freigemachten Leinölsäure, welche den Character des Oeles so vollständig ändert, dass auf die Dauer alles zu einer festen harzartigen, nicht mehr fettigen Masse erstarrt ist. (Näheres hierüber giebt ebenfalls Mulder in seiner schon erwähnten Abbandlung an.)

Die Oele, welche kein Linolein enthalten, ändern ihre äussern Eigenschaften nicht, sie behalten nach wie vor den fettigen Character. Es scheint sogar nicht unwahrscheinlich, dass sich die Oxydation im grossen Ganzen bei ihnen auf den bei der Verseifung als Glycerin auftretenden Theil beschränkt, während die Säuren keine weitergreifende Umsetzung erfahren. Ich schliesse dies besonders aus den nachfolgenden Ergebnissen meiner Arbeiten. —

Das mir zur Untersuchung zu Gebote stehende Material war eine Reihe von Tournantölen, deren Reinheit mir das Handlungshaus, von welchem ich sie erhielt, versicherte. Sie waren zum Theil aus sehr alten Jahrgängen und zum Verbrauch in der Färberei bestimmt gewesen.

Um dort benutzt werden zu können, muss die Zersetzung bis zu einem gewissen Grade gediehen sein. Man erreicht dies dadurch, dass man die Oliven auf dem Baume überreif werden lässt, ohne übrigens ein wirkliches Faulen der Früchte zu gestatten. Darauf presst man sie sofort vollständig aus und lässt das Oel, welches eine Menge von Verunreinigungen mit sich führt, in gemauerte oder auch in die Felsen gebrochene Bassins (Cisternen) einfüllen. Beim Aufbewahren in diesen vollzieht sich nun die Zersetzung. Wird diese hinreichend erachtet, so wird das Oel auf Fässer gefüllt und versandt. — Eine besondere Industrie beschäftigt sich damit, das Oel von den fremden Stoffen, welche es mitführt, zu reinigen. — Es wird dazu in grossen eisernen Behältern längere Zeit auf einer Temperatur gehalten, bei der auch die festeren Theile des Oels leichtflüssig sind. Während dieser Zeit scheidet sich aus dem Anfangs trüben Oel ein Satz von nicht fettiger Natur ab.

Man setzt das Erwärmen so lange fort, bis jede Trübung verschwunden ist und erhält dann ein Produkt, welches sich in der Folge selbst durch Berührung mit der Luft nur noch wenig verändert.

Ist ein Oel nicht klar geworden, so ändert es continuirlich seine Zusammensetzung, in dem die Zersetzung weiter geht.

Setzt man ranzigen Oelen zu wenig von dem erwähnten Satze zu, so beginnen diese die Zersetzung von Neuem.

Hiernach ist man versucht, für den oben erwähnten Körper eine ähnliche Rolle zu beanspruchen, wie sie den sogenannten Fermenten bei der Gährung zukommt, doch fehlen hierfür weitere Anhaltspunkte, namentlich was die Art und Weise der Wirksamkeit angeht.

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des ranzigen Olivenöl war es wichtig, zu ermitteln:

In welchem Verhältniss die Säuren des unveränderten Theils des Oeles, der Glyceride, zu den durch Zersetzung frei gewordenen stehen?

Welches quantitative Verhältniss zwischen Glycerid und freien Säuren besteht und wie weit die Zersetzung überhaupt geht?

Ich habe mich der folgenden Untersuchungs-Methode bedient.

Es handelte sich zuerst darum, die freien Säuren von den Glyceriden zu trennen. Ich benutzte zu diesem Zweck die Eigenschaft der ersteren, kohlensaure Alkalien zu zersetzen und mit der Basis die betreffenden löslichen Seifen zu bilden, während die Glyceride von den kohlensauren Alkalien nicht angegriffen werden.

Das Oel wird in einem grossen Glascylinder mit einer nahezu siedenden, etwa 34° Baumé schweren

Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt. — Die gebildeten Seifen sind in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali unlöslich und scheiden sich nach kurzer Zeit über der Lauge ab. Man erhält 3 Schichten, obenauf schwimmt das neutrale Oel, dann folgt eine von der obern nicht genau begrenzte Masse, in der sich die Seife mit neutralem emulsirtem Oel befindet; die unterste ist eine klare Lösung von kohlensaurem Kali, welche keine Seife enthält. Die unterste wie die oberste Schicht wird mittelst eines Hebers rein abgezogen. Die mittlere Schicht wird im selben Gefässe mit heissem, destillirtem Wasser geschüttelt.

Die Seifen lösen sich und die Flüssigkeit hat durch das in derselben suspendirte Oel ein milchigtes Aussehen.

Es gilt nun noch, die Seifen von dem emulsirten Oel zu trennen. Man lässt daher erkalten und schüttelt dann mit Aether. Das emulsirte Oel löst sich mit Leichtigkeit im Aether auf und bildet über der nun klaren Seiflauge eine klare ätherische Fettlösung. Zusatz von Alkohol beschleunigt die rasche Abscheidung noch ganz ausserordentlich.

Was die Brauchbarkeit dieses Verfahrens anlangt, so habe ich mich durch Versuche überzeugt, dass die Glyceride des Olivenöl durch Behandlung mit kohlensaurem Kali nicht zersetzt werden, sowie dass alle freie Säure bei nur einmaliger Behandlung mit dem Kalium in Verbindung tritt.

Scheidet man die Säuren mit einer Mineralsäure aus der Seife aus, und destillirt andererseits den Aether

ab, so hat man die beiden Bestandtheile wieder in ihrer ursprünglichen Form, aber getrennt von einander.

Die Säuren der Glyceride.

Ich isolirte die Glyceride auf dem im Vorigen beschriebenen Wege. — Die Verseifung derselben nahm ich theils mit wässriger, theils mit alkoholischer Kalilauge vor.

Die Seifen zersetzte ich mit HCl und verwandelte die ausgeschiedenen Säuren wieder mit Kalihydrat zu möglichst neutralen Salzen. — Liess man eine Lösung von diesen einige Zeit stehen, so fiel bei verschiedenen Oelen ein weisses Pulver aus.

Es gelang, von diesem etwas auf ein Filter zu sammeln und zu prüfen. — Beim Erhitzen auf Platinblech lässt es viel Kohle zurück; es fühlt sich nicht fettig an; die Löslichkeit in siedendem Wasser ist ziemlich bedeutend, beim Erkalten kristallisirt es zum grossen Theil wieder aus, in siedendem Alkohol ist die Löslichkeit noch ein wenig grösser, beim Erkalten lässt er gleichfalls sehr viel davon fallen.

Da es auf diese Weise leicht war, reines Material zu erhalten, so konnte ich eine Elementar-Analyse mit chromsaurem Blei anstellen.

Dieselbe ergab:

C 71. 04 %.
H 11. 26 %.
K 6. 50 %.
O 11. 20 %.

Die mit Salzsäure ausgeschiedene Säure hatte einen Schmelzpunkt von 54° Cels.

Die Myristinsäure, deren Schmelzpunkt 53. 8° mit dem gefundenen übereinstimmt, konnte es nicht sein, weil der gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt, von dem der neutralen oder sauren Kalisalze dieser Säure sehr abweicht. Ebenso wenig trifft der Kaliumgehalt zu. — Dagegen passt derselbe so ziemlich zu saurem, stearinsaurem, oder auch ölsaurem Kali.

Gefunden	$C_{18}H_{35}KO_2$	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{18}H_{33}KO_2$	$C_{18}H_{34}O_2$
C	71. 04 %	— 71. 29 %	— 71. 76 %	
H	11. 26 %	— 11. 71 %	— 11. 13 %	
K	6. 50 %	— 6. 43 %	— 6. 48 %	
O	11. 20 %	— 10. 57 %	— 10. 63 %	

Durch Umkristallisiren aus Alkohol liess sich der Schmelzpunkt der Säure des Salzes nicht erniedrigen. Zu einer partiellen Füllung fehlte es mir an Substanz.

Wenn man es bei der vorliegenden Substanz mit einem Gemenge zu thun hatte, was dahin gestellt bleibt, so muss es wohl ein solches von saurem stearinsaurem, mit saurem ölsaurem Kali gewesen sein.

Da ich keine Notizen über ein ähnliches Salz gefunden habe, so habe ich im Vorstehenden eine nähere Beschreibung von diesem Körper gegeben.

Der Niederschlag, den man in der neutralen Seife mit essigsaurem Blei erhält, schmilzt in siedendem Wasser. Auch bei mittlerer Temperatur hat er eine Consistenz, welche ein Pulvern nicht erlaubt.

Nach der bekannten Trennungsmethode der Fett- und Oelsäuren wird das Bleisalz mit Aether behandelt.

Das ölsaure Blei löst sich in Aether, die Bleisalze der fetten Säuren bleiben zurück.

Das in Aether sich lösende wurde abfiltrirt, das ätherische Filtrat mit Salzsäure und Wasser behandelt. Nach kurzem Schütteln war das Bleisalz zersetzt; in der unten sich trennenden wässerigen Schicht war ein starker Absatz von Chlorblei, in der Aetherschicht die gelöste Oelsäure.

Diese wurde nun nochmals in Ammoniak gelöst und dann mit Baryt niedergeschlagen. Der ölsaure Baryt ist in kochendem Alkohol ziemlich löslich. Man reinigt daher das Produkt durch Umkristallisirung aus demselben.

Das durch Fällen der Ammoniakseife erhaltene Barytsalz ist mit ungebundener Oelsäure verunreinigt. Man kann diese mit Aether ausziehnn, doch bleibt sie auch bei der Kristallisation aus Alkohol in der Mutterlauge. — Es rührt diese Verunreinigung daher, dass die Ammoniakseifen sich sehr gerne unter Entwicklung von Ammoniak zersetzen, wobei sie jedoch die entstandene freie Säure mechanisch gelöst halten, diese wird dann beim Niederschlagen durch Baryt mitgerissen und lässt sich durch Waschen nicht entfernen.

Ich habe sowohl die zuletzt, wie zuerst aus der alkoholischen Solution des Barytsalzes ausfallenden Produkte analysirt und überall gleiche Eigenschaften

wie Zusammensetzung gefunden. Die Elementar-Zusammensetzung ergiebt:

C 61. 62 %
H 9. 41 %
O 9. 33
Ba. 19. 64 %

welche Zahlen auf den neutralen ölsauren Baryt hinweisen.

	Gefunden		Berechnet
C	61. 62 %	—	61. 9 %
H	9. 41 %	—	9. 46 %
(O	9. 33 %)	—	9. 16 %
Ba.	19. 64 %	—	19. 48 %

Ich habe dieses Barytsalz mir aus verschiedenen Oelen dargestellt, und bezeichnet der als gefunden angegebene Procent-Gehalt das Mittel aus einer Reihe nicht sehr abweichender Analysen.

Die aus dem Barytsalz mit Salzsäure ausgeschiedene Oelsäure ist vollständig farblos. Bei 3°—7° wird sie fest und verändert sich auch bei längerem Aufbewahren äusserlich nicht.

Der Theil des Bleiniederschlages, der nach der Behandlung mit Aether zurückgeblieben war, wurde mit Salzsäure zersetzt.

Die Säuren, welche hierdurch gewonnen wurden, zeigten bei allen Oelen einen Schmelzpunkt der nur zwischen 56°—57° Cels schwankte.

Nach öfterem Umkristallisiren aus Alkohol erhielt ich zwei Produkte mit constantem Schmelzpunkt, einer von 60°, der andere von 53½°.

Ich habe mich nicht mit der speciellen Untersuchung dieser Säuren beschäftigt, da über die fetten Säuren im Olivenöl schon mehrere Arbeiten publicirt sind. —

Die freien Säuren.

Hat man die von ihnen gebildete Kaliseife mit Aether vollständig von den Glyceriden gereinigt, so zersetzt man sie mit Salzsäure.

Diese Säuren sind durch Oxydation aus den Glyceriden entstanden, und es fragte sich, ob sie mit den Säuren, welche die Glyceride gebildet hatten, identisch wären, oder ob sie wenigstens theilweise durch eine fernere Einwirkung des O, Oxydationsprodukte irgend einer Art von diesen seien. Um zu sehen, ob sich Säuren mit weniger als 10 Atomen C. aus der Essigsäurereihe, die bekanntlich bei der Destillation mit den Wasserdämpfen übergehen, darunter befänden, destillirte ich, nach der Zersetzung der Seife mit Salzsäure, einige Zeit die ganze Masse. Das wässrige Destillat enthielt aber allerhöchstens Spuren von organischen Säuren.

Ich reinigte die in der Retorte zurückgebliebenen Säuren von den unorganischen Salzen etc. und verfuhr weiter ebenso, wie bei den früheren Trennungen der fetten Säuren von den Oelsäuren angegeben ist.

Es fand sich, dass die Oelsäure, welche man im Barytsalz mit denselben Vorsichtsmassregeln, wie die aus den Glyceriden dargestellt hatte, mit dieser in

Eigenschaften und Zusammensetzung übereinstimmend war. Die fetten Säuren zeigten den gleichen Schmelzpunkt, wie die der Glyceride. —

Der Unterschied, der sich zwischen den trocknenden Oelen und dem Olivenöl hierdurch ergiebt, ist der schon früher angedeutete, dass bei ersteren, die aus dem Glycerinäther ausgeschiedenen Säuren weiter oxydirt werden, während das ranzige Olivenöl die Säuren der Glyceride unverändert enthält.

Quantitatives Verhältniss zwischen den unzersetzten Glyceriden und ihren Zersetzungsprodukten bei Oelen von verschiedenem Alter.

Die Tournantöle, mit welchen ich diese Versuche angestellt habe, waren bis zur Untersuchung in lose verschlossenen Gefässen aufbewahrt worden. Die Luft hatte daher ungehinderten Zutritt. Es scheint aber, dass die Einwirkung derselben, wenn besondere Bedingungen eintreten, oder vielleicht auch wegfallen, aufhört oder wenigstens sehr schwach wird.

Ich habe das Verhältniss zwischen den Glyceriden und ihren Zersetzungsprodukten in der Weise durch quantitative Untersuchung ermittelt, dass ich 100 gr. des zu untersuchenden Oels in einem Glascylinder von etwa 1000 cc. Raum-Inhalt mit 500 cc. 10° Baumé schwerer Lösung von kohlensaurem Kali behandelte.

Die freien Säuren verbinden sich mit dem Kali und die Glyceride sind in Emulsion durch die ganze Masse vertheilt. Man schüttelt nun mit Aether; in

diesem löst sich das emulsirte Oel. Die Aetherschicht, die specifisch leichter oben schwimmt, wird abgenommen und man behandelt aufs Neue mit Aether, bis sich unzweifelhaft alles nicht verseifte Oel in der ätherischen Lösung befindet. Diese wird eingedampft und dann wird das zurückbleibende Oel gewogen. Das was an 100 gr. fehlt, lässt sich als freie Säure betrachten. —

Zur grösseren Sicherheit habe ich versuchshalber die Menge der Säure in der Seife direkt bestimmt, als Differenz zwischen der direkten und indirekten Bestimmung fand ich jedoch nur 0,25 gr.

Nach Analysen auf Grund dieser Methode sind die nachfolgenden Angaben gemacht.

Die Menge von neutralem Glycerid und Säure betrug procentweise bei Oelen aus verschiedenen Jahrgängen:

Jahr.	Neutr. Glycerid.	Freie Säure.
1850	83. 3 %	16. 7 %
1855	84. 2 %	15. 8 %
1856	78. 0 %	22. — %
1859	84. 5 %	15. 5 %
1860 a	87. — %	13. — %
1860 b	83. 6 %	16. 4 %
1862	84. 7 %	15. 3 %
1863	86. — %	14. — %
1865	91. 5 %	8. 5 %
1867 a	84. 9 %	15. 1 %
1867 b	86. 8 %	13. 2 %
1867 c	83. 1 %	16. 9 %

Wie man aus den beigesetzten Zahlen ersieht, ist die Zersetzung eine sehr verschiedene. Ob der Gehalt an Olein, dem man eine grössere Zersetzbarkeit zuschreibt, hier gegenüber dem an Margarin etc. in Betracht kommt, ist mehr als zweifelhaft, indem Nr. II, welches zum allergrössten Theil nur aus Olein bestand, weit weniger zersetzt war als Nr. III, welches bei Weitem mehr Margarinsäure etc. resp. Glycerinäther dieser Säuren enthielt. —

Hierüber können indessen nur direkte Versuche entscheiden, bei denen alle Nebenumstände gebührend berücksichtigt sind. Die schon mehrfach besprochene Rolle, der als schleimiger Körper, bezeichneten Substanz gehört jedenfalls auch in diesen Bereich.

An Obiges reihe ich noch eine Untersuchung über die Fettsubstanz an, welche mit Aether aus dem zu Türkischroth bestimmten, mit ranzigem Oel vorbereitetem Garne, abgezogen ist.

Behufs Anfertigung der türkischrothen Farbe wird nämlich die Baumwolle 6—8 bis 10 Mal mit Oelbädern getränkt; bereitet aus ranzigem Olivenöl (Tournantöl) mit kohlensaurer Alkalilauge. Nach jedem Tränken wird die Baumwolle meistens zuerst an der Luft, und darnach in einem 50°—80° warmem Trockenraume getrocknet.

Nach Beendigung dieser wiederholten Tränkung wird durch Einlegen in Wasser und durch Auswaschen die nicht fest auf der Baumwolle sitzende Fettsubstanz und das kohlensaure Alkali daraus entfernt; darauf die Baumwolle mit einem Decoct eines Gerbstoff enthaltenden Stoffes und mit Thonerde gebeitzt und hernach mit Krapp oder dessen Präparaten ausgefärbt.

Die türkischroth Beitze zieht sowohl die braunen, wie die rothen Farbstoffe des Krappes aus der Flotte aus. — Das ausgefärbte Garn ist daher braunroth. — Man klärt dasselbe durch Kochen mit kohlensauren Alkalien in geeigneten Kesseln. Die braunen Farbstoffe lösen sich in der kochenden Alkalilauge auf und nur die rein rothen bleiben auf der Baumwolle zurück. Nach dem Abklären giebt man noch eine Zinnbeitze und ein Seifenbad, welches erst die schöne Nuance der Farbe ganz zum Vorschein bringt.

Das auf diesem Wege erhaltene Roth ist neben seiner Lebhaftigkeit noch dadurch ausgezeichnet, dass

es gegen Seife und Alkalienbäder, wie auch gegen Mineralsäuren fast vollkommen echt ist.

Wenn man Baumwolle ohne vorherige Behandlung in Oelbädern mit Thonerde beitzt und mit Krapp ausfärbt, erhält man ebenfalls eine rothe Farbe, die in den Druckereien vielfach in Anwendung ist. — Diese Farbe hat mit der Farbe des gekrappten und nicht geklärten türkischrothen Garnes viel Aehnlichkeit. — Will man dieselbe aber wie jene klären, so lösen sich auch die rothen Farbstoffe von der Faser in dem Alkalibad auf und man erhält statt der feurigen Farbe des mit Oel vorbehandelten Garnes eine ganz magere unansehnliche. —

In welcher Weise die Oelbäder die vorhin auseinandergesetzte Wirkung haben, ist noch nicht erklärt.

Man hat aus der vielfachen Gelegenheit, welche der atmosphärische Sauerstoff, bei den wiederholten Trockenoperationen des Garnes hat, auf eine Wirkung desselben auf das Oel, eventuell auf ein Sauerstoff-Derivat der Oelsäure geschlossen. — Dieses sollte nach einer Version befähigt sein, die Krappfarbstoffe in sich aufzunehmen und zu verhüllen, wodurch sie gegen Einwirkung der Alkalien und Säuren geschätzt worden; dasselbe habe auch die Eigenschaft, die Metalloxyde aus Salzen niederzuschlagen und Farbstoffe zu binden. — Schützenberger führt in seinem traité de matières colorantes eine Bemerkung von Weissgerber an, welcher ein entsprechendes fettes Produkt aus dem mit Oel vorbereitetem Garne mit Holzgeist und (Aceton) ausgezogen haben will, welches, wenn auf Baumwollen-

garn impregnirt, diesem ohne Weiteres die zur türkischrothen Farbe nöthige Grundlage ertheilte. Mit Aetzalkalien liesse sich dieses Produkt verseifen ohne Bildung von Glycerin.

Beide vorangeführten Beobachtungen stimmen nicht mit dem Resultate überein, welches sich aus meiner nachstehenden Untersuchung über eine von dem geölten Garne mit Aether abgezogene Substanz ergiebt.

Schüttelt man auf gewöhnliche Weise mit Tournantölbädern behandeltes und hernach gehörig ausgewaschenes Garn mit Aether, so löst sich in diesem in ziemlicher Menge ein Fettstoff auf, welches mit dem fetten Stoffe Weissgerber's unzweifelhaft identisch sein müsste. Das nach Abdestilliren des Aethers gewonnene Produkt ist ziemlich leicht flüssig und beinahe farblos.

Mit kohlensaurem Alkalien gemischt, bildet es nicht wie ranziges Olivenöl eine dauernde Emulsion, sondern scheidet sich gleich wieder in Oeltropfen aus.

Mit wässeriger Auflösung der Aetzalkalien verseift es sich, aber wie die Glyceride des Tournantöl nur schwierig und langsam.

Mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, erhält man heftigen Geruch nach Acrol, was beweist, dass es eine Glycerin-Verbindung ist.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrom ergiebt:

C 76. 2 %
H 12. 2 %
O (11. 6 %)

Zur näheren Untersuchung verseifte ich das Fett mit alkoholischer Kalilauge, zersetzte die gewonnene

Seife durch Salzsäure, wusch die ausgeschiedene Säure der Seife mit heissem Wasser zur Entfernung des Kali und des Glycerin's aus und löste in Ammoniak.

Die Ammoniakseife fällte ich dann weiter mit essigsaurem Bleioxyd; den Blei-Niederschlag wusch ich, wie bei der Tournantöl-Untersuchung angegeben, trocknete und extrahirte mit Aether.

Der grösste Theil des Niederschlages löste sich auf und wandelte ich dann auf bekannte Weise das Bleisalz ins Barytsalz um. Das Barytsalz wurde aus Alkohol umkristallisirt und mit chromsaurem Blei verbrannt.

	I.		II.
Substanz	6,6403		6,6680
	6,2983		6,2975
	0,342	—	0,3705
CO_2	52,227	—	53,072
	51,458	—	52,231
	0,769	—	0,841

C 0,211 = 6143 % — 0,229 = 61. 79%.

H_2O	44,913	—	45,232
	44,615	—	44,915
H_2O	0,298	—	0,317

H 0,0331 = 9,67 % — 0,0352 = 9,51 %.

Barytbestimmung.

Substanz	9,823	$BaSO_4$	31,8905
	9,393		31,746
	0,430		0,1445

Ba = 0,0843 = 19,60 %.

Oelsaurer Baryt.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
C	61,43 %	61,79 %	61,90
H	9,67 %	9,51 %	9,46
O	9,30 %	9,10 %	9,16
Ba	19,60 %		19,48

Die erhaltenen Zahlen stimmen sowohl auf ölsaurem Baryt, als auch auf das Barytsalz bei der Tournantöl-Untersuchung.

Die aus dem Salz ausgeschiedene Säure war farblos und glich auch im Aeusseren vollkommen der beim Tournantöl erhaltenen.

Der nicht in Aether gelöste Theil des Bleiniederschlages wurde mit HCl zersetzt; die ausgeschiedenen Säuren desselben aus Alkohol partiell kristallisirt und blieb der Sehmelzpunkt der divergirenden Produkte constant bei 54° und 60° Cels.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die von mir vom Garn abgezogene fette Substanz das unveränderte Glycerid des Tournantöls ist.

Das Imprägniren von Baumwollengarn mit einer Lösung vorbeschriebenen Fettes, um demselben dadurch die zur Rothfärberei nöthige Grundlage zu ertheilen, hat einen so entgegengesetzten Effect, dass, wenn man etwas viel Fett darauf gebracht hat, man dieses wieder entfernen muss, um überhaupt färben zu können.